

С.В. Нестеренко

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ І ВИБІР КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СЕРЕДОВИЩ АПРОТОННОГО ХАРАКТЕРУ

У статті наведено результати досліджень корозійної активності агресивних середовищ апротонного характеру: технологічних процесів уловлювання ароматичних вуглеводнів з коксового газу, промивання сирого бензолу від сірчистих сполук концентрованою сульфатною кислотою, процесу алкілування бензолу (реакція Фріделя - Крафтса). На підставі комплексу корозійних, металографічних досліджень та обстеження діючого обладнання установок алкілування апротонних розчинників показано, що при застосуванні каталізатора алкілування хлористого алюмінію в цих середовищах високу корозійну стійкість поряд з нікель молібденовим сплавом типу ЕП 814 А-ВН (В-2) мають сплави ЕП 760, зварні з'єднання зазначених сплавів, виконаних із застосуванням зварювального дроту ЕП-760. Установлено, що гаряче кам'яновугільне поглинальне масло, що працює проявляє високу корозійну активність, особливо небезпечним проявом цього є корозійне розтріскування легованих сталей, що застосовують в сучасних спіральних теплообмінниках. Показано, що забрудненість кам'яновугільного поглинального масла можна оцінювати як за допомогою хімічного аналізу, так і за допомогою значень пробивної напруги по ГОСТ 6581-75. Гравіметричні корозійні випробування показують, що найбільш стійкими сталями в зазначених середовищах є сталі 08X18H10T (AISI 304) та сталі, що містять молібден 10X17H13M2T (AISI 316), а для виготовлення пластинчастих і спіральних теплообмінників - СМО-254. Доведено, що застосування концентрованої сірчаної кислоти як каталізатора алкілування та очищення сирого бензолу потребує для виготовлення технологічного обладнання застосування сплавів ХН65МВ, ХН65МВУ, С-276.

Ключові слова: корозійна активність, швидкість корозії, корозійне розтріскування, алкілування бензолу, поглинальне масло, леговані сталі, молібденісті сплави, апротонні розчинники

Постановка проблеми

У коксохімічній промисловості найбільш поширеними є середовища (розчинники апротонного характеру) на основі продуктів переробки кам'яновугільної смоли і сирого бензолу. Ці середовища за низьких температур не проявляють значної корозійної активності, що певною мірою вводить в оману дослідників. Відомо, що навіть активні метали (натрій, калій) можуть нескінченно довго перебувати під шаром бензолу або толуолу при звичайних температурах. Однак розчинення або емульгування кислот, або солей у безводних апротонних розчинниках приводить до різкого зростання корозійної активності технологічного середовища. Так, наприклад кам'яновугільне поглинальне масло або смола за низьких температур 20-30°C може захищати метали від корозійного впливу, проте за високих температурах $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ці середовища сильно кородують трубопроводи і нагрівальні елементи теплообмінників завдяки наявності в цьому складі солей або кислот.

Відомо, що корозійна активність масла визначається наявністю в його складі агресивних компонентів (хлоридів, роданідів, H_2S , HCN ,

комплексів азотовмісних основ) [1-4]. У бензольних відділеннях, підлягають руйнуванню переважно апарати дистиляційного відділення, в яких робочими середовищами є гаряче кам'яновугільне поглинальне масло і його пари в процесі відгону бензольних вуглеводнів, а саме: бензольні дистиляційні колони та регенератори, змішувачі печей і парові підігрівачі, теплообмінники і холодильники масла, дефлегматори (особливо в нижній частині), трубопроводи гарячого масла та парів. У зв'язку з цим є актуальною проблема вибору стійкого матеріалу для виготовлення обладнання.

Сутність сірчаноокислотного методу очищення сирого бензолу полягає в обробці фракції концентрованою сульфатною кислотою (93-95%) при наявності присадки ненасичених сполук (піперіленова фракція) з подальшою нейтралізацією очищеного продукту лугом. Для підвищення ефективності змішування середовищ використовуються статичні змішувачі. Вони являють собою трубу з навареними пластинами, які розташовані таким чином, щоб потік реакційної суміші, проходячи через змішувач, змінював напрям свого руху не менше десяти разів. Вибір матеріалів

для таких змішувачів є дуже важливою задачею, оскільки середовище дуже корозивне [5].

У цій роботі наводяться також дослідження корозійної активності середовищ синтезу етилбензолу і стиролу (реакція Фріделя - Крафтса). Використання як каталізатора хлориду алюмінію різко підвищує корозійну активність технологічних середовищ [6].

Метою даної роботи є визначення особливостей процесів корозії в наведених апротонних розчинниках за наявності добавок кислот та солей.

Методика досліджень

Електрохімічні корозійні лабораторні дослідження проводили на базі зняття та побудови поляризаційних кривих, отриманих при вимірюваннях в трьохелектродному осередку з розділеними електродними просторами. Як агресивне середовище використовували водну витяжку з поглинального масла. Температуру розчину при вимірах підтримували за допомогою термостата U-10 на рівні 50°C. Щільність корозійного струму пропорційна швидкості корозії металу в середовищі, що досліджували. Її визначали екстраполяцією Тафелевських ділянок на отриманих поляризаційних кривих до значення потенціалу вільної корозії. Швидкість корозії металу в досліджуваному розчині визначали за формулою:

$$K_m[\text{г/м}^2 \times \text{год}] = \frac{i \times A}{n \times 2.68 \times 10^{-3}} \quad (1),$$

де: A – атомна маса заліза; n – число електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції, i – густина струму корозії, $A/\text{см}^2$.

Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів в агресивних технологічних середовищах проводили згідно з ГОСТ 9.908-85.

Виклад основного матеріалу

Результати досліджень корозійної активності масел для деяких підприємств наведено в табл. 1.

Аналіз даних табл.1. показує, що корозійна активність водних витяжок масел різних підприємств залежить від рН та солемісткості (рис.1).

Таким чином, використання показника «корозійна активність водних витяжок» відображає природу корозійних процесів у наведених середовищах. Враховуючи факт, що агресивні компоненти масла добре розчиняються у воді, до закриття циклу кінцевий холодильник, крім виконання своїх основних функцій по охолодженню коксового газу, грав роль останнього бар'єру для корозійних компонентів перед бензольним відділенням. Як відомо, хлористий амоній легко сублімується і у вигляді сублімату і бризкоуносу потрапляє з води кінцевого холодильника в бензольний скруббер, викликаючи виразкову корозію насадки (швидкість корозії алюмінієвого сплаву - 3-4 мм / рік при виразковому характері руйнувань). Для зменшення попадання хлоридів до бензольного відділення рекомендовано проводити промивання КГХ, подаючи відстояну смолу до середньої частини холодильника.

Забрудненість поглинального масла, що працює оцінювали за аналізами водних витяжок (табл.1.), а також за пробивною напругою і щільністю струму пробою (рис.3).

Таблиця 1

Характеристика водних витяжок поглинального масла

№	Показники	Підприємства			
		АМКР	ПрАТ «ЕКХЗ»	ПАТ «ЯКХЗ»	ПАТ «АЛЧЕВСККО КС»
1	Швидкість корозії Ст.3, г/м ² ×год, при 50 °С	0,786	1,060	0,251-0,740	0,053-0,243
2	рН водної витяжки	5,0-5,1	4,8	5,7-7,6	6,7-7,2
3	Електропровідність, мкСм/см	268-297	719	155-185	61-89
4	Вміст хлоридів, мг/л	281-319	461	152-197	120-160
5	Солемісткість, TDS, мг/л (по електроду)	179-199	492	103-123	40-59
6	Цикл КГХ	Закритий	Закритий	Закритий	Відкритий
7	Тип КГХ	безпосередньої дії	Спіральний «Альфа Лаваль»	Безпосередньої дії	Безпосередньої дії

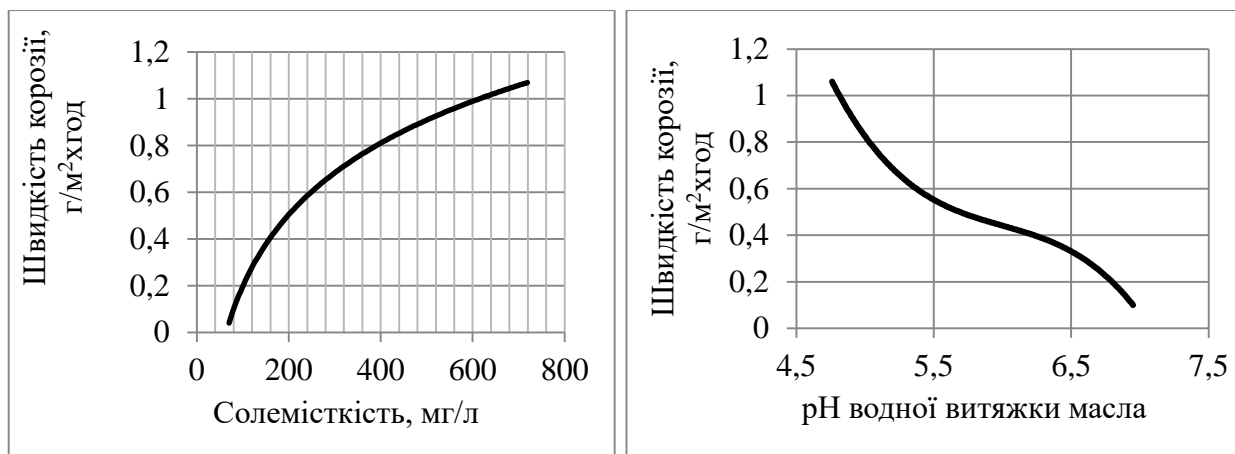


Рис. 1. Залежність швидкості корозії Ст.3 у водних витяжках масла, що працює від солемісткості та рН середовища, встановлена для вибраних підприємств

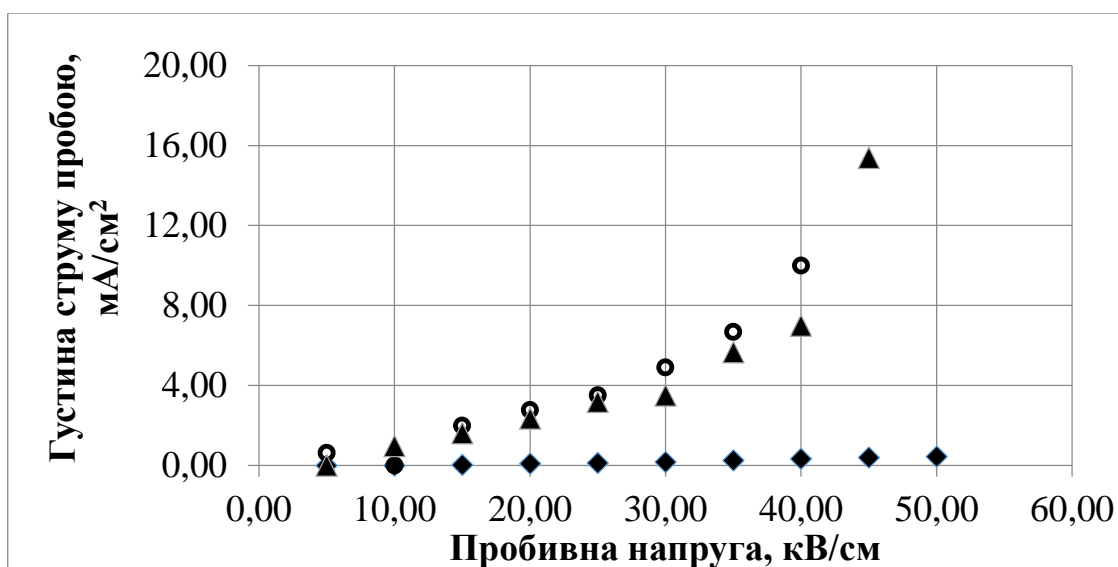


Рис. 2. Залежність густини струму пробую мА/см² від пробивної напруги (кВ/см) для кам'яновугільного поглинального масла АМКР за температури 30°C.

◆ - свіже масло ○ - масло «дебензіне» ▲ - масло «бензіне»

Пробивна напруга є найважливішим показником якості масла, яке характеризує здатність рідкого діелектрика витримувати електричну напругу без пробую. Визначення значень пробивної напруги за ГОСТ 6581-75 залежить від температури випробуваного масла. Величина електричної міцності показує ступінь зволоження масла і наявність сольових домішок. Електрична міцність знижується за рахунок присутності в маслі механічних домішок, в тому числі, дрібних волокнистих і вуглецевих речовин, вони утворюють провідні містки між електродами посудини-розрядника і служать причиною різкого спаду електричної міцності масла. Відзначено, що пробивна напруга для зразків масла, що працює значно нижче (40 кВ / см), ніж для зразків свіжого масла (коли масло не контактувало з коксовим газом) більше 60 кВ / см.

Вимірювання спектральних характеристик імпедансу здійснювали в наступних системах: Pt / масло «дебензіне» / Pt, Ст.3 / масло «дебензіне» / Ст.3 при варіюванні температури. Для досліджень використовували масло, що працює «дебензіне» АМКР.

Спектральні характеристики імпедансу вимірювали за допомогою розробленого моста змінного струму в діапазоні частот $1 \cdot 10^{-2}$: $1 \cdot 10^5$ Гц. Під час вимірювань для серії частот знаходили модуль імпедансу Z за еталонним опором і кут зсуву фаз ϕ за параметрами фігури Ліссажу. Імпедансні спектри для масла дебензіне були зняті при різній температурі - 25°C - 140°C. Корозійна активність масла при зміні температури з 25°C до 140°C збільшується в 15 разів (рис.3.).

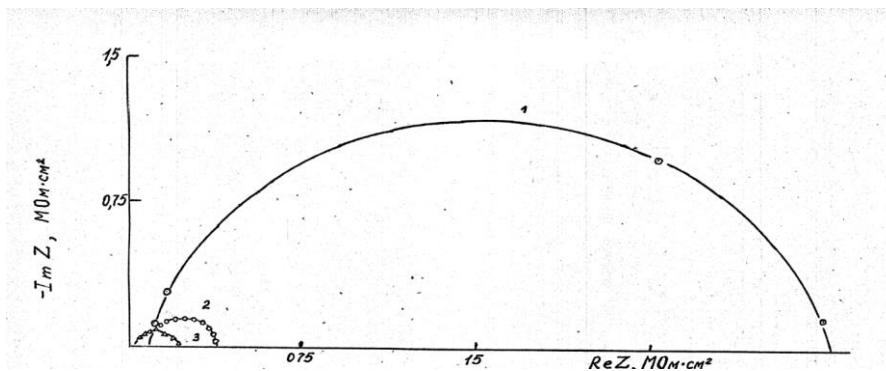


Рис.3. Вплив температури на величину переносу заряду в поглинальному маслі (дебензіне) АМКР : 1- 20⁰С;2- 100⁰С;3-140⁰С.

Аналіз даних за кількістю сольових домішок, наведених у табл.1 показує, що основним їхнім джерелом їх є контакт поглинального масла з коксовим газом, а також винесення бризок сольових вод з КГХ. Відзначено, що при відкритому циклі КГХ (ПАТ «АЛЧЕВСЬККОКС») кількість сольових забруднювачів у поглинальному маслі значно менше (вміст хлоридів становить 120-160 мг / л) за кількості хлоридів у маслі ПрАТ« ЕКХЗ», де використовується закритий цикл охолодження КГХ, охолодження води в спіральному теплообміннику «Альфа Лаваль».

У бензольних відділеннях піддаються руйнуванню переважно апарати дистиляційного відділення, в яких робочими середовищами є гаряче

кам'яновугільне поглинальне масло та його пари в процесі відгону бензольних вуглеводнів, а саме: бензольні дистиляційні колони і регенератори, змійовики печей та парові підігрівачі, теплообмінники і холодильники масла, дефлегматори в нижній частині, трубопроводи гарячого масла.

Із метою визначення стійкості конструкційних матеріалів у середовищах бензольних відділень були проведені корозійні випробування зразків сталей і деяких сплавів в решофері бензольного відділення та в трубопроводі пари після дистиляційної колони. Результати проведених випробувань наведено в табл.2.

Таблиця 2

Швидкість корозії вуглецевої і легованих сталей у парах після бензольної дистиляційної колони.
Тривалість випробування 1900 годин

Марка сталі	Абсолютні втрата ваги в грамах	Швидкість корозії, мм/год	Примітка
Ст.3	37,40	2,7690	Зразки сильно «злизані» з боку руху пари
08X13	1,31 1,39	0,1020	Рівномірне зменшення товщини зразків по всій поверхні
08X17T	0,29	0,0196	Теж
10X14Г14Н4Т	0,61 0,50	0,0388	Теж
12X17Г9АН4	0,33 0,39	0,0256	Теж
08X22Н6Т	0,145	0,0097	Теж
10X17Н13М2Т	0,012 0,013	0,0056	

З даних табл.2 зрозуміло, що вуглецева сталь має досить низьку стійкість у гарячому кам'яновугільному маслі, особливо в потоці пари після бензольної колони. У гарячому кам'яновугільному поглинальному маслі, в залежності від його складу, температурних умов та динамічних факторів швидкість корозії вуглецевих сталей коливалася в межах від 0,58 до 6,54 мм / рік. При цьому навіть на заводах, що уловлюють

бензольні вуглеводні при нормальному тиску, швидкість корозії сталі Ст.3 досягала 1.16-2.46 мм / рік. Очевидно, що при таких швидкостях руйнування вуглецеві сталі не доцільно використовувати для виготовлення апаратів дистиляційного відділення.

Швидкість корозії низьколегованих сталей (14ХГС, 25ХГСА) в маслі середньої агресивності лежить в межах 0,616 - 1,004 мм / рік, сталь 15Х5М кородує в маслі зі швидкістю від 0,124 до 1,099 мм /

рік. З безнікелевих нержавіючих сталей найнижчу корозійну стійкість показала в середовищах дистиляційної апаратури сталь 08X13 (до 0,21 мм / рік), причому в середовищах середньої і високої агресивності корозія цієї сталі носила точково-виразковий характер. Сталі 08X17T, 08X22H6T, і навіть сталь 12X18H10T в маслі високої агресивності

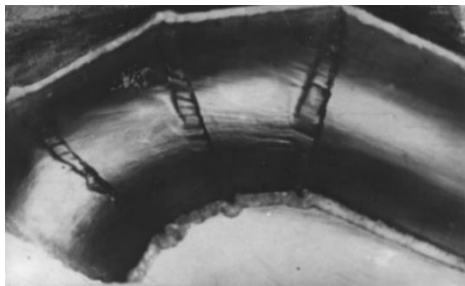


Рис. 4. Корозійні руйнування труби із сталі 12X18H10T лінії подачі гарячого масла

також схильна до виразкової корозії і корозійного розтріскування із середньою швидкістю 0,009; 0,0014 і 0,0019 мм / рік, відповідно. Цей показник досить високий, він може призвести до корозійних руйнувань обладнання (у випадку нержавіючої сталі - до корозійного розтріскування), як показано на рис.4-6.

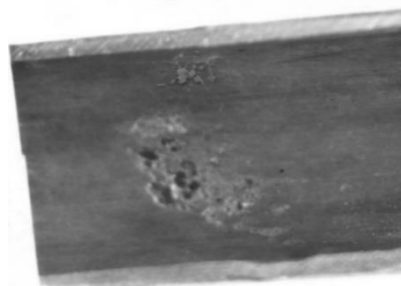


Рис. 5. Корозійні наскрізні руйнування труби зі сталі 12X18H10T подачі гарячого масла



Рис. 6. Корозійне розтріскування спірального теплообмінника «масло-масло» зі сталі AISI 304 після експлуатації протягом 2 років

Сталі 08X17T, 08X22H6T і навіть сталь 12X18H10T в маслі високої агресивності кородує із середньою швидкістю 0,009- 0,019 мм / рік. При високому вмісті хлоридів (вище 300мг / дм³) спостерігається їх локальне руйнування.

Найбільш поширеним процесом нафтохімічного синтезу є каталітичне алкілювання бензолу олефінами, що визначається високим попитом на алкілароматичні вуглеводні - сировину для виробництва синтетичних каучуків, пластичних мас, синтетичних волокон тощо. Алкілюванням називають процеси введення алкільних груп до молекул органічних і деяких неорганічних речовин. Ці реакції мають велике практичне значення для синтезу алкілароматичних з'єднань, амінів, меркаптанів і сульфідів і т.ін. Реакція алкілювання бензолу алкілхлоридами при безводному хлориді алюмінію вперше була здійснена в 1877 р. Ш. Фріделем і Дж. Крафтс. У 1878 р. учень Фріделя Бальсон отримав стилбензол алкілюванням бензолу стиленом за наявності $AlCl_3$.

З часу відкриття реакції алкілювання було розроблено багато різних методів заміщення водневих атомів бензолу та інших ароматичних вуглеводнів на алкільні радикали. Для цього

застосовували різні агенти алкілювання і каталізатори. Швидкість алкілювання ароматичних вуглеводнів в кілька сот разів вище, ніж парафінів, тому алкільна група практично завжди спрямовується не в бічний ланцюг, а в ядро. Для алкілювання ароматичних вуглеводнів олефінами застосовують численні каталізатори, які мають характер сильних кислот, зокрема сульфатну кислоту (85-95% -ная), фосфорну і пірофосфорну кислоти, безводний фтористий водень, синтетичні і природні алюмосилікати, іоніти, гетерополікислоти. Кислоти в рідкому вигляді проявляють каталітичну активність в реакціях алкілювання при невисоких температурах (5-100 ° C); кислоти на твердих носіях, наприклад фосфорна кислота на кизельгурі, діють при 200-300 ° C; алюмосилікати активні при 300-400 і 500 ° C і тиску 20-40 кгс / см² (1,96-3,92 МН / м²).

Проведені корозійні дослідження стійкості конструкційних матеріалів показали, що корозійна активність середовищ алкілювання бензолу при використанні каталізатора хлориду алюмінію дуже висока. Результати корозійних випробувань конструкційних матеріалів в агресивних середовищах алкілювання бензолу наведені в табл. 3-5, рис. 7-9.

Таблиця 3

Результати випробувань корозійної стійкості конструкційних матеріалів в апараті приготування каталізаторного комплексу та алкілування.

Склад середовища, %	Температура, °С тиск, атм.	Конструкційний матеріал	Тривалість випробувань, години	Швидкість та характер корозії, мм/рік
Реактор приготування: каталізаторного комплексу Бензо та поліалкіл бензоли до 80% AlCl ₃ – до 20% C ₂ H ₄ Cl – до 1% HCl – до 1%	T= 60°C P= 1 атм.	06XH28МДТ	1170	0,46 точково-виразкова корозія (т.в.к.)
		ЭП-814А-ВН		0,036 загальна корозія
		XH65MB		0,055
		BT1-0		0,394 т.в.к.
Реактор алкілування Бензол – 77% Етилен-етанова фракція - 15,4% Каталізаторний комплекс – 7,3% HCl – 0,3%	T= 135 P= 3 атм.	06XH28МДТ	4200	1,25 загальна корозія
		ЭП-814А-ВН		0,002 загальна корозія
		XH65MB		0,0043 загальна корозія
		Титан BT1-0		0,45 т.в.к.

Як видно з таблиці 3 сплави титану BT1-0 і 06XH28МДТ інтенсивно кородують і не можуть бути використані для виготовлення обладнання вузла синтезу етилбензолу. Найбільш високу корозійну стійкість мають сплави ЕП-814а-ВН і ХН65МВ (ЕП-567). На жаль, нікельмолібденовий сплав ЕП-814а-ВН не має достатньої технологічності для

виготовлення обладнання, і тому подальші дослідження корозійної стійкості проводили на зварних з'єднаннях сплавів ЕП-567, ЕП-760 і ЕП-758. Корозійні випробування зразків зварних з'єднань здійснювали в умовах алкілятора протягом 16000 годин.

Таблиця 4

Результати корозійних випробувань зразків зварних з'єднань

Склад середовища, %	Температура, °С тиск, атм.	Марка матеріалу	Швидкість корозії, мм/рік	Характер корозії
Етилен – 0,8 Бензол – 54,0 Етилбензол – 34 ПАБ,ы – 10 Смола – 1,0 HCl – 0,2	135°C 3 атм.	Н70МФ-ВИ (ЭП-814-ВИ)	0,0058	Рівномірний
		XH65MBY	0,0204	Травлення зварного з'єднання
		XH65MB (зварений дротом XH65MB)	0,0144	-/-
		XH65MB (зварений дротом XH65MBY)	0,0131	-/-
		XH65MB електроди 03Л-21	0,0165	-/-

Проведені дослідження дозволили рекомендувати хромонікельмолібденові сплави ХН65МВ і ХН65МВУ для конструювання та виготовлення обладнання для алкілування бензолу з каталізатором хлористим алюмінієм. У США в цьому ж процесі обладнання виготовлено з нікельмолібденового сплаву В-2, вітчизняний аналог ЕП-814а-ВН. Обладнання успішно експлуатується з 1998р. Застосування каталізатора алкілування бензолу BF₃ (на відміну від каталізатора AlCl₃) різко знижує агресивність робочого середовища. Застосування концентрованої сірчаної кислоти як

каталізатора алкілування бензолу також вимагає застосування високолегованих сплавів і сталей типу ХН65МВ і ХН65МВУ, С-276, сплав 20,06 ХН28МДТ, 10Х17Н13М3Т, 316 Ti.

Наведені в табл.4. відомості показали, що зварні з'єднання сплаву ЕП-814а-ВН зі збільшенням часу випробувань зросли майже в 2 рази, і досягли величини 0,006 мм / рік при рівномірному характері корозії. Швидкість корозії сплаву ХН65МВ також зросла майже в 5 разів і досягла 0,02 мм / рік при частковому травленні зварного з'єднання. Металографічні дослідження зварних з'єднань

сплаву ХН65МВ, виконаних різними дротами показали (табл.5, рис.7-9), що найбільш корозійностійкими зварними з'єднаннями сплаву ХН65МВ є зварні з'єднання, виконані із застосуванням дроту ХН65МВУ (ЕП-760), глибина виразкових поразок в металі шва за 2 роки

випробувань - 0,050 мм, в корені шва корозія відсутня, максимальна глибина міжкристалітного руйнування шва - 0,028 мм, що є допустимим для застосування зварних конструкцій в агресивних середовищах.

Таблиця 5

Результати корозійних випробувань зварних швів, отриманих за допомогою різних матеріалів на сплаві ХН65МВ

№ зразка	Характеристика зразка	Розкриття шва	Корінь шва	Зона сплавлення
56	Зварний дріт із сплаву ЕП 567	МКК-0,400-0,048-0,060-0,080 мм (рис.7а)	МКК-0,060-0,080-0,088 мм (рис.7б)	Загальна корозія
57	Зварний дріт із сплаву ЕП 760	В 5 місяцях МКК та виразкова корозія -0,020-0,040-0,050 мм (рис.8а).	Корозія відсутня	МКК в основному шві – 0,024 мм. МКК в корні шва з одної сторони – 0,028 мм.
58	Зварний дріт із сплаву ЕП 758 (Електроди ОЗЛ-21)	МКК 0,048-0,16 мм (рис.9а). Руйнування по між -валиковим кордонам на глибину - 0,14-0,16 мм (рис.9б). Посилення - виразки 0,16х0,35 (рис.9б).	МКК-0,080-0,120 мм (рис.6б)	МКК в основному шві – 0,020 мм. МКК в корні шва – 0,016 мм.

Іншим прикладом необхідності застосування високолегованих сплавів є процес очищення сирого бензолу (апротонного розчинника) із застосуванням концентрованої сірчаної кислоти як каталізатора в коксохімічному виробництві. В літературі відсутні дані щодо корозійної поведінки конструкційних матеріалів у середовищі очищення сирого бензолу (бензолтолуолксілольна фракція БТК) коксохімічного виробництва в присутності концентрованої сульфатної кислоти (каталізатор) 93 - 94,5% в літературі відсутні. Корозійна активність середовища при кислотному очищенні бензолу дуже

висока. Низьколеговані і високолеговані сталі непридатні для використання в подібних середовищах. Завданням нашого дослідження був підбір корозійностійких матеріалів необхідних для конструювання та виготовлення статичного змішувача для очищення сирого бензолу за допомогою концентрованої сульфатної кислоти. Тривалість промислових корозійних випробувань зразків конструкційних матеріалів склала 720 годин.

Результати проведених корозійних досліджень наведені в табл.6.

Таблиця 6

Результати корозійних випробувань різних матеріалів в середовищі промивання сирого бензолу сульфатною кислотою

Склад середовища, %	Конструкційний матеріал	Тривалість випробування- 720 годин	Швидкість та характер корозії, мм/рік
БТК, співвідношення БТК:Н ₂ SO ₄ – (10:1)-на тону фракції БТК 90 кг 95% Н ₂ SO ₄ Температура середовища до 80°C	06ХН28МДТ	-//-	3,56 загальна корозія
	ХН30МДБ (ЭК-77-Ш)	-//-	0,84 -//-
	ЭП814А-ВН	-//-	0,0008 -//-
	ХН65МВ	-//-	0,013 - //-
	ХН65МВУ	-//-	0,009 -//-
	ХН63МВ(ЭП-758)	-//-	0,012 -//-
	Хастеллой С-276	-//-	0,014 -//-
	Титан ВТ1-0	-//-	7,5 т.в.к.
	Zr – Э110	-//-	8,4 т.в.к.

Таблиця демонструє, що сплави 06ХН28МДТ, ЕК-77 титан ВТ1-0 та цирконій Е-110 нестійкі в умовах відмивання фракції БТК.

Високу корозійну стійкість мають сплави групи хастелоя - ЕП-814А-ВН, ХН65МВУ і С-276. На

підставі даних досліджень були виготовлені робочі органи змішувача зі сплаву С-276, які успішно експлуатуються на одному з коксохімічних підприємств України.



Рис.7. Міжкристалітна корозія в металі шва зварного зразка зі сплаву ЕП-567, звареного дротом сплаву ЕП-567, X 500
а - розкриття шва; б - корінь шва



Рис.8. Міжкристалітна та виразкова корозія (а) відсутність корозії (б) в металі шва зварного зразка сплаву ЕП-567, звареного дротом ЕП-760, X 500

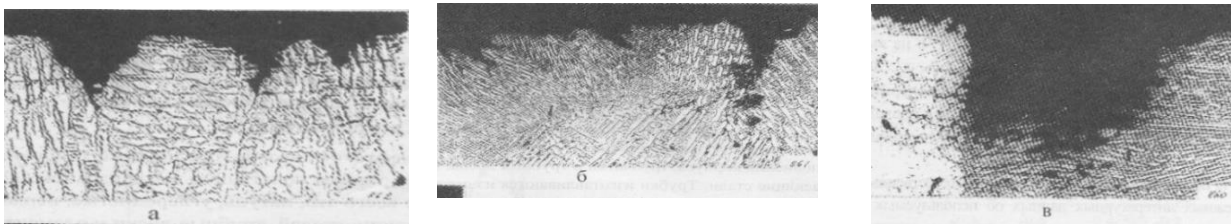


Рис 9. Міжкристалітне руйнування основного шва зварного зразка сплаву ЕП-567, звареного дротом ЕП-758 (ОЗЛ-21).
а - МКК; X 500; б - міжкристалітне руйнування; x200; в - виразкова корозія x300

Таким чином захисні властивості апротонних розчинників (поглиняльного масла, бензолу) проявляються при температурах 20-40°C для бензолу і 20-80°C для поглиняльного масла. При температурах вищих за зазначені, спостерігається повна десорбція розчинників і масел з поверхні металу, внаслідок цього - посилення прояву локальних видів корозії. Для реалізації технологічних процесів в агресивних середовищах на основі апротонних розчинників при високих температурах і тиску потрібно застосувати хромонікельмолібденові сплави.

Висновки

1. Гаряче кам'яновугільне поглинальне масло, що працює, має високу корозійну активність, особливо небезпечним проявом цього є корозійне

розтріскування легованих сталей, що застосовуються в сучасних спіральних теплообмінниках. Показано, що забрудненість кам'яновугільного поглинального масла можна оцінювати за допомогою значень пробивної напруги по ГОСТ 6581-75. Гравіметричні корозійні випробування показують, що найбільш стійкими сталями в зазначених середовищах є сталі 08Х18Н10Т (AISI 304) та сталі, що містять молібден 10Х17Н13М2Т (AISI 316), а для виготовлення пластинчастих і спіральних теплообмінників - СМО-254.

2. Проведено комплекс корозійних, металографічних досліджень та обстеження діючого обладнання установок алкілювання апротонних розчинників. Показано, що при застосуванні каталізатора алкілювання хлористого алюмінію в цих процесах високу корозійну стійкість поряд з

нікельмолібденовим сплавом типу ЕП 814 А-ВН (В-2) мають сплави ЕП-760, зварні з'єднання зазначених сплавів, виконаних із застосуванням зварювального дроту ЕП-760. Алкілування бензолу BF_3 , як каталізатора дозволило здійснити процес алкілування в обладнанні з вуглецевої сталі з попередньої пасивацією обладнання розчинами лимонної кислоти з інгібітором корозії.

3. Застосування концентрованої сульфатної кислоти як каталізатора алкілування та очищення сирого бензолу для виготовлення обладнання, вимагає застосування сплавів ХН65МВ, ХН65МВУ, С-276.

Література

1. Осипов, А.Н. Работа спиральных теплообменников в цехе улавливания продуктов химического коксования [Текст] / А.Н. Осипов, А.М. Бурханов, А.Н. Пристипа, А.Н. Суворов // Кокс и Химия, 2006, №3. 12, с. 34–38.
2. Касасов, В.М. Исследование и разработка технологии цианоочистки формальдегида оборотной воды цикла окончательного охлаждения коксового газа. [Текст] / В.М. Касасов, Е.К. Дербышева, Л.А. Копытова и др. // Кокс и Химия, 1989, №2. 9, с. 23–24.
3. Белошапка, И.В. Работа замкнутого цикла окончательного охлаждения коксового газа на Арселор Миттал Кривой Рог. [Текст] / И.В. Белошапка, Н.В. Мукина и др. // Углеким. Ж., 2009, № 5–6, с. 55–59.
4. Лазорин, С.Н. Производство сырого бензола [Текст] / С.Н. Лазорин, Е.Я. Стеценко. - Киев: Техника, 1969.
5. Рубчевский, В.Н. Исследования коррозионной стойкости сплавов на никелевой основе, как конструкционного материала для процесса сернокислотной очистки сырого бензола [Текст] / В.Н. Рубчевский, Ю.А. Чернышов, В.В. Зеленский, А.И. Савенюк, С.В. Нестеренко // Углекимический журнал. - 2013. - № 3. - С. 41–46.

6. [Електронний ресурс]. – Режим доступу <https://chemipedia.info>

References

1. Osipov, A.N., Burkhanov, A.M., Pristupa, A.N., and Suvorov, A.N. (2006) The operation of spiral heat exchangers in the shop for capturing of chemical coking products. *Koks Khim.*, 12, 34–38.
2. Kagasov, V.M., Derbysheva, E.K., Kopytova, L.A., et al. (1989) Research and development of technology of formaldehyde cyano-purification of circulating water of the cycle of final cooling of coke furnace gas. *Koks Khim.*, 9, 23–24
3. Beloshapka, I.V., Zorya, S.I., Mukina, N.V., et al. (2009) The operation of a closed cycle of final cooling of coke furnace gas at the Arcelor Mittal Kryvyi Rih. *Coal Chemical Journal*, 5-6, 55-59.
4. Lazorin, S.N. and Stetsenko, E.Y. (1969) Crude benzene production (Production of Crude Benzene), Kiev: Tekhnika.
5. Rubchevsky, V.N., Chernyshov, Yu.A., Zelensky, V.V., Savenyuk, A.I., Nesterenko, S.V. (2013) Investigation of the corrosion resistance of nickel-based alloys as a structural material for the process of sulfuric acid purification of crude benzene. *Coal Chemical Journal*, 3, 41-46.
6. Retrieved from <https://chemipedia.info>

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.Ф. Харченко, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Харків, Україна

Автор: НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович
кандидат технічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail - nester.hnamg@gmail.com
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2089-6786>

RESEARCH AND SELECTION OF CORROSION-RESISTANT STRUCTURAL MATERIALS FOR AGGRESSIVE ENVIRONMENTS APROTIC SOLVENTS

S. Nesterenko

O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

The article presents the results of studies of the corrosive activity of aggressive media of an aprotic nature of technological processes for capturing aromatic hydrocarbons from coke oven gas, crude benzene washing up from sulfuric compounds with concentrated sulfuric acid, and the benzene alkylation process (Friedel-Crafts reaction). Based on a complex of corrosion and metallographic studies and examination of the operating equipment of aprotic solvent alkylation plants, it was shown that when using an aluminum chloride alkylation catalyst in these processes, EP-814 A-VI (V-2) alloys possess high corrosion resistance along with nickel-molybdenum alloy 760, welded joints of the indicated alloys made using the EP-760 welding wire. It was established that the working hot coal-tar wash oils are highly corrosive, especially dangerous manifestation of stress corrosion cracking for alloyed steels used in modern spiral heat exchangers. It is shown that the contamination of coal-tar wash oils can be estimated, along with chemical analysis, using breakdown voltage values according to GOST 6581-75. Gravimetric corrosion tests show that the most resistant steels in these media are 08X18H10T (AISI 304) and steel containing 10X17H13M2T (AISI 316) molybdenum, while SMO-254 is used for plate and spiral heat exchangers. It is shown that the use of concentrated sulfuric acid in a catalyst for the alkylation and purification of crude benzene for the manufacture of equipment, the use of alloys ХН65МВ, ХН65МВУ, С-276 was required.

Keywords: corrosion activity, corrosion rate, corrosion cracking, benzole alkylation, absorption oil, alloy steels, high-nickel alloys, aprotic solvents.